

ИССЛЕДОВАНИЕ БОРАТА ЖЕЛЕЗА СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ – ХАЛСИТА – МЕТОДОМ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ

Бирюков Я.П.¹, Шаблинский А.П.^{1,2}, Бубнова Р.С.^{1,2}, Пеков И.В.³, Филатов С.К.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, ИНОЗ, г. Санкт-Петербург

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Халсит – природный оксоборат железа смешанной валентности с идеализированной формулой $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Sn})\text{O}_2\text{BO}_3$, кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$. Кристаллическая структура состоит из двух типов слоев, сложенных октаэдрами $(\text{Fe}^{3+}, \text{Sn})\text{O}_6$ и $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{O}_6$, связанных между собой по ребрам, и изолированных треугольников BO_3 [Konnert et al., 1976]. Также в структуре присутствуют дополнительные не связанные с бором атомы кислорода O5 и O4 пирамидальной и тетраэдрической координации соответственно, что позволяет рассматривать структуру в соответствии с принципами кристаллохимии неорганических соединений с анионноцентрированными полиэдрами [Krivovichev et al., 2013].

Образец халсита был предоставлен проф. Пековым И.В. (МГУ) с Титовского месторождения, участок Моральный, хребет Тас-Хаяхта (Полярная Якутия).

Термическое поведение было исследовано методом терморентгенографии в интервале температур 20–700 °С. Вычисление параметров элементарной ячейки было выполнено в программном комплексе Diffracplus Topas. Аппроксимация параметров элементарной ячейки в функции от температуры и определение коэффициентов и тензора термического расширения были выполнены с использованием программного комплекса Theta To Tensor [Бубнова и др., 2013].

На 2D-изображении рентгенограмм (рис. 1) можно видеть, что борат стабилен примерно до температур 350 °С, выше чего начинает претерпевать фазовые изменения, связанные с возможными процессами окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и разложения.

Параметры ячейки a , b , c , β и объем ячейки V были аппроксимированы прямыми линиями в интервале температур 20–300 °С (до начала разложения халсита). Коэффициенты термического расширения (при 20 °С): $\alpha_{11} = 15$, $\alpha_{22} = 8$, $\alpha_{33} = 3$, $\alpha_V = 26 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_\beta = 4 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$.

Рентгенография осуществлялась в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенотензорные методы исследования». Работа была выполнена в рамках гранта РФФИ 18-33-00644.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и рисования его характеристической поверхности (ThetaToTensor-TTT) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. С. 505–509.
2. Konnert J.A., Appleman D.E., Clark J.R., Finger L.W., Kato T., Miura Y. Crystal structure and cation distribution of hulsite, a tin-iron borate // American Mineralogist. 1976. 61. P. 116–122.
3. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M., Filatov S.K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // Chem. Rev. 2013. 113 (8). P. 6459–6535.

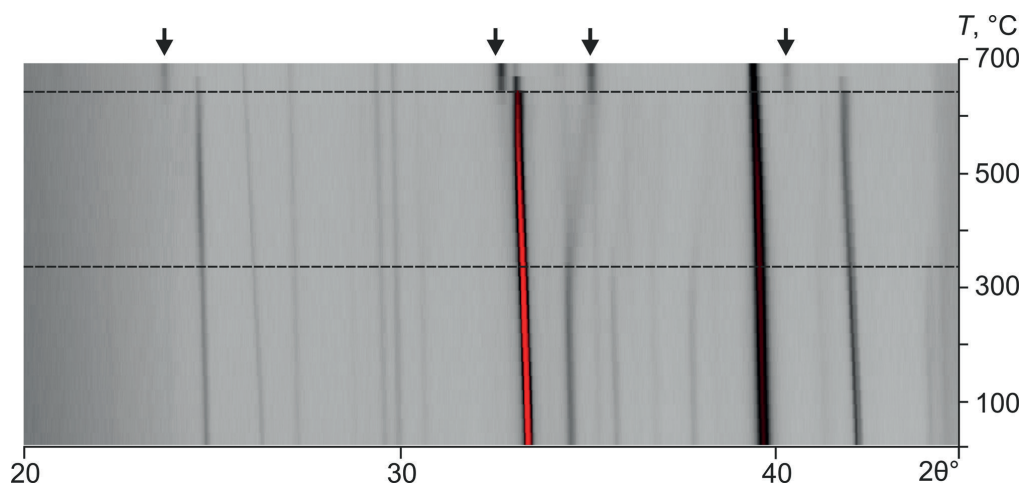


Рис. 1. 2D-изображение рентгенограмм халсита (горизонтальными штриховыми линиями указаны приблизительные температуры начала фазовых изменений, стрелками – пики Fe_2O_3)